

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

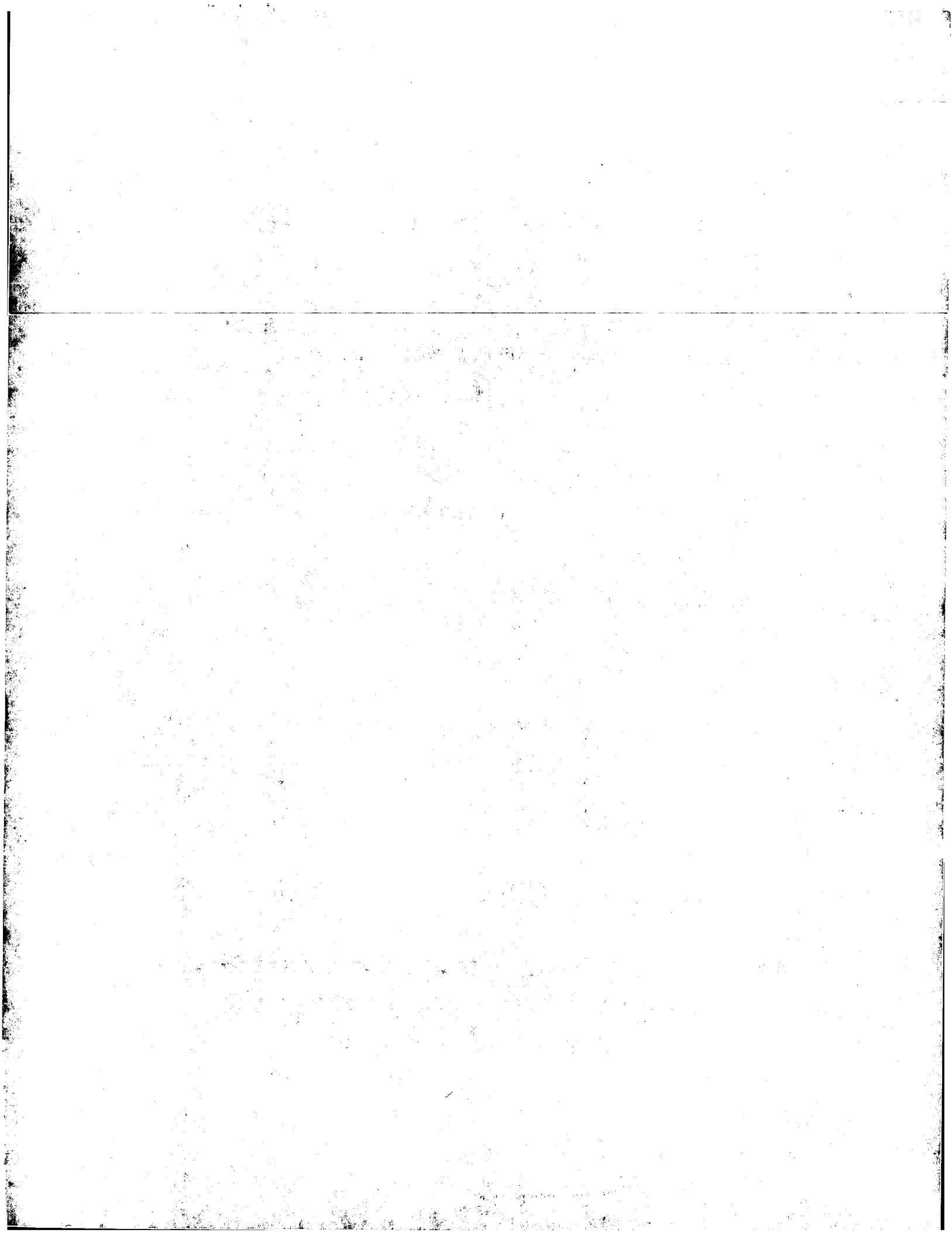
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**





①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 10 159 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
F 16 L 11/04
F 16 L 11/20

②1 Aktenzeichen: P 43 10 159.3
②2 Anmeldetag: 29. 3. 93
④3 Offenlegungstag: 7. 10. 93

DE 43 10 159 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
30.03.92 JP P 4-106050

⑦1 Anmelder:
Tokai Rubber Industries, Ltd., Komaki, Aichi, JP

⑦4 Vertreter:
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Pellmann, H., Dipl.-Ing.; Grams,
K., Dipl.-Ing.; Link, A., Dipl.-Biol. Dr., Pat.-Anwälte,
80336 München

⑦2 Erfinder:
Kodama, Tsutomu, Komaki, Aichi, JP; Kato,
Kazuhiro, Komaki, Aichi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Kraftstoff-Förderschlauch mit einem Harzrohr aus einer Schicht aus fluorhaltigem Harz und einer Schicht aus anderem Kunstharz und Verfahren zur Herstellung des Harzrohrs

⑤7 Es ist ein Kraftstoff Förderschlauch offenbart, der in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird. Der Schlauch enthält eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist; eine Zwischenschicht, die aus einem von dem fluorhaltigen Harz verschiedenen Kunstharz hergestellt ist und auf der inneren Schicht gebildet ist; und eine äußere Schicht, die aus einem Kautschuk- bzw. Gummimaterial hergestellt ist und auf der Zwischenschicht gebildet ist. Die innere Schicht kann elektrische Leitfähigkeit zeigen. Ferner ist ein Harzrohr offenbart, das in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird und das mindestens eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, und eine äußere Schicht, die aus einem Polyamid- oder Polyesterharz hergestellt ist, hat. Bei der Herstellung des Harzrohres wird eine äußere Oberfläche der inneren Schicht, die mit der äußeren Schicht in Kontakt kommt, einer Oberflächenbehandlung zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen der inneren und der äußeren Schicht unterzogen, und die innere und die äußere Schicht, die beim Laminieren gebildet worden sind, werden einer Hitzebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 150°C bis zum Schmelzpunkt der äußeren Schicht unterzogen.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 93 308 040/744

21/48

DE 43 10 159 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft im allgemeinen einen Brennstoff- bzw. Kraftstoff-Förderschlauch, der zweckmäßigerweise in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs zum Befördern einer Flüssigkeit wie z. B. Benzin oder eines Gases verwendet wird. Die Erfindung betrifft auch ein Harzrohr, das in den Schlauch eingebaut ist, wobei dieses Rohr eine Schichtstruktur hat, die aus einer Schicht, die aus fluorhaltigem Harz oder Fluorharz bzw. -polymer hergestellt ist, und einer Schicht, die aus Polyamid oder einem anderen Harz, das in bezug auf das fluorhaltige Harz ein schlechtes Haftvermögen hat, hergestellt ist, besteht.

Für die Verwendung in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs oder eines anderen Fahrzeugs sind verschiedene Arten von Schläuchen bekannt, die aus verschiedenen Materialien hergestellt werden. Ein solcher Schlauch kann als Kraftstoffleitung selbst oder als Verbindungsstück zum Verbinden von Kraftstoffleitungen verwendet werden. Es ist beispielsweise ein Schlauch (A) bekannt, der aus einer innersten Schicht, die aus Fluorkautschuk (FKM) hergestellt ist; einer Zwischenschicht, die auf der innersten Schicht gebildet ist und aus einem Kautschuk bzw. Gummimaterial wie z. B. einem Copolymer von Epichlorhydrin-Ethylenoxid-Allylglycidäther (ECO), Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) und chloresulfoniertem Polyethylen (CSM) hergestellt ist; einer äußersten Schicht, die auf der Zwischenschicht gebildet ist und aus ECO oder CSM hergestellt ist; und einer Verstärkungsschicht, die zwischen der Zwischenschicht und der äußersten Schicht durch geflochtene Verstärkungsfasern gebildet ist, besteht.

Wie in der JP-A 62-171581 offenbart ist, ist auch ein Schlauch (B) vorgeschlagen worden, der für die Beförderung von Stadtgas oder anderem Gas bestimmt ist und eine innerste Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist; eine Zwischenschicht, die auf der innersten Schicht gebildet ist und aus einem Kautschuk- bzw. Gummimaterial hergestellt ist; und eine äußerste Schicht, die auf der Zwischenschicht gebildet ist und aus einem Kautschuk- bzw. Gummimaterial wie z. B. Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) hergestellt ist, enthält. Der Schlauch dieser Art ist während seiner Anwendung einem Druck von beträchtlicher Höhe ausgesetzt, wenn er beispielsweise zur Beförderung von verflüssigtem Erdgas verwendet wird. Der Schlauch enthält deshalb zur Verbesserung der Druckfestigkeit ferner eine Verstärkungsschicht, die aus galvanisch vermessingtem Draht besteht und zwischen der Zwischenschicht und der äußersten Schicht gebildet ist.

Der vorstehend beschriebene Schlauch (A) hat ausgezeichnete Eigenschaften, die für seine Verwendung in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs erforderlich sind, wobei diese Eigenschaften die Beständigkeit gegen saures Benzin, das durch Oxidation von Benzin bei einer hohen Temperatur erzeugte Peroxide enthält, und die Fähigkeit, ein Durchdringen von Benzin durch den Schlauch zu verhindern, mit anderen Worten, die Undurchlässigkeit für Benzin, einschließen. Bei der Herstellung des Schlauches (A) muß jedoch jede Schicht des Schlauches mit einer ausreichend großen Dicke gebildet werden, was die Verwendung einer großen Menge von teurem Fluorkautschuk für die innerste Schicht erfordert, die zu erhöhten Fertigungskosten des Schlauches führt. Das Verfahren zur Herstellung des Schlauches (A) enthält ferner eine Reihe von beschwerlichen Schritten, z. B. Extrudieren — Umflechten — Extrudieren — Vulkanisieren. Wenn andererseits der vorstehend beschriebene Schlauch (B) in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs verwendet wird, kann der Schlauch, der wegen der Verstärkungsschicht in Form von Metalldraht eine erhöhte Wärmeübergangszahl hat, Feuer fangen, und die durch den Brand erzeugte Wärme kann auf Benzin übertragen werden, das durch den Schlauch hindurchfließt, wodurch Entzündung und Explosion und andere Probleme verursacht werden.

Außer den vorstehend beschriebenen Gummischläuchen ist als Kraftstoffleitung eines Kraftfahrzeugs oder als Verbindungsstück für solche Kraftstoffleitungen z. B. auch ein Metallrohr oder ein Harzrohr verwendet worden. Das Metallrohr wird jedoch durch Rosten beeinträchtigt und hat ein beträchtliches Gewicht, was mit der modernen Nachfrage nach Fahrzeugen in Leichtbauweise unvereinbar ist. In den letzten Jahren werden deshalb in Kraftfahrzeugen weithin und in zunehmendem Maße Harzrohre wie z. B. die aus Polyamid- oder Polyesterharz hergestellten verwendet, weil solche Rohre leicht und nichtrostend sind.

Es ist beispielsweise ein Kraftstoff Förderschlauch bekannt, der aus einer einzigen Schicht besteht, die aus einem Polyamidharz hergestellt ist.

Der Schlauch, der nur aus einer Polyamidharzschicht besteht, ist jedoch in bezug auf die Beständigkeit gegen saures Benzin, die Undurchlässigkeit für Benzin, die Beständigkeit gegen Abrieb, der auf seinen Kontakt mit anderen Schläuchen bei ihrem Einbau zurückzuführen ist (nachstehend als "Abriebbeständigkeit" bezeichnet), und die Beständigkeit gegen Stöße, die z. B. dadurch verursacht werden, daß das Kraftfahrzeug während seiner Fahrt gegen Steine stößt (nachstehend als "Stoßbeständigkeit" bezeichnet), nicht zufriedenstellend. Ferner neigt die Innenwand des Schlauches dieser Art dazu, wegen statischer Elektrizität, die durch Reibung zwischen der Innenwand und einem flüssigen Kraftstoff wie z. B. Benzin verursacht wird, elektrisch aufgeladen zu werden. Wenn quer zu dem Schlauch eine Spannung auftritt, die höher als ein gegebener Wert ist, kann beispielsweise zwischen dem Schlauch und Metallteilen einer Fahrzeugkarosserie eine Funkenbildung stattfinden, und die Funken können Locher bilden, die durch den Schlauch hindurchgehen, oder bewirken, daß der Kraftstoff Feuer fängt. Der bekannte Schlauch ist somit auch in bezug auf die Entzündungsbeständigkeit nicht zufriedenstellend.

Wie vorstehend beschrieben wurde, ist das Rohr, das aus einer einzigen Schicht besteht, die aus einem Polyamidharz hergestellt ist, für Benzin in unerwünscht hohem Maße durchlässig, wodurch Probleme der Umweltverschmutzung verursacht werden. Es wird deshalb vorgeschlagen, ein Rohr mit einer Zweischichtenstruktur, das aus einer äußeren Schicht, die aus Polyamid oder anderem Harz gebildet ist, und einer inneren Schicht besteht, die aus fluorhaltigem Harz gebildet ist, das eine hohe Benzinbeständigkeit hat, bereitzustellen, um dadurch das Ausmaß des Durchdringens von Benzin durch das Rohr zu vermindern. Das Rohr dieser Art kann jedoch dadurch beeinträchtigt werden, daß sich die innere und die äußere Schicht während seiner Verwendung wegen einer schlechten Haftfestigkeit zwischen dem fluorhaltigen Harz und Polyamid oder anderem Harz voneinander ablösen. Das Rohr kann infolgedessen verschlossen oder verstopft werden oder kann wegen eines

Gases, das zwischen der inneren und der äußeren Schicht angesammelt oder eingeschlossen wird, bersten bzw. platzen.

Es ist bekannt, zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen der inneren und der äußeren Harzschicht des Rohres mit der äußeren Oberfläche der Schicht aus fluorhaltigem Harz — mit der Oberfläche, die mit der aus Polyamid oder anderem Harz hergestellten äußeren Schicht in Kontakt kommt — eine zweckmäßige Oberflächenbehandlung durchzuführen. Als spezielle Beispiele für die zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienende Oberflächenbehandlung sind verschiedene Verfahren, wie z. B. Natriumbehandlung unter Verwendung einer chemischen Behandlungsflüssigkeit zur Einführung einer aktiven Gruppe (eines aktiven Substituenten) in die Oberfläche der Schicht aus fluorhaltigem Harz; Flammbehandlung unter Anwendung einer Flamme zum Schmelzen der Oberfläche der Schicht aus fluorhaltigem Harz; Koronaentladungsverfahren und Zerstäubung bekannt. Es ist jedoch gefunden worden, daß diese zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienenden Oberflächenbehandlungen nicht zufriedenstellend sind, um eine ausreichend hohe Haftfestigkeit zwischen der inneren und der äußeren Harzschicht zu gewährleisten.

Es ist auch bekannt, nach der vorstehend beschriebenen zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienenden Oberflächenbehandlung eine Grundierbehandlung durchzuführen, um die Haftfestigkeit zu verbessern. Das Herstellungsverfahren ist jedoch in diesem Fall unerwünscht kompliziert, und die Fertigungskosten des Harzrohres werden wegen erhöhter Kosten, die für Materialien und Ausrüstung, die mit der Grundierbehandlung verbunden sind, aufgewandt werden müssen, beträchtlich gesteigert.

Es ist folglich eine erste Aufgabe der Erfindung, einen Kraftstoff-Förderschlauch, der in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs verwendet wird, bereitzustellen, der in bezug auf die Beständigkeit gegen saures Benzin, die Undurchlässigkeit für Benzin und die Flammbeständigkeit ausgezeichnete Eigenschaften hat und der mit verminderten Kosten hergestellt werden kann, ohne daß beschwerliche Verfahrensschritte erforderlich sind.

Es ist eine zweite Aufgabe der Erfindung, einen Kraftstoff-Förderschlauch, der in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs verwendet wird, bereitzustellen, der in bezug auf die Entzündungsbeständigkeit sowie die Beständigkeit gegen saures Benzin, die Undurchlässigkeit für Benzin, die Abriebbeständigkeit und die Stoßbeständigkeit ausgezeichnete Eigenschaften hat.

Es ist eine dritte Aufgabe der Erfindung, ein Harzrohr mit einer Schichtstruktur bereitzustellen, das eine Schicht aus fluorhaltigem Harz und eine Schicht aus Polyamid oder anderem Harz enthält, wobei dieses Rohr eine bedeutend verbesserte Haftfestigkeit zwischen den Harzschichten zeigt und von einer Ablösung oder Trennung der Schichten freist.

Es ist eine vierte Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Harzrohres der vorstehend beschriebenen Art bereitzustellen.

Die vorstehende erste Aufgabe der Erfindung kann gemäß einer ersten Ausgestaltung der Erfindung gelöst werden, durch die ein Kraftstoff-Förderschlauch, der in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird, bereitgestellt wird, der eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist; eine Zwischenschicht, die aus einem von dem fluorhaltigen Harz verschiedenen Kunstharz hergestellt ist und auf einer äußeren Oberfläche der inneren Schicht gebildet ist; und eine äußere Schicht, die aus einem Kautschuk- bzw. Gummimaterial hergestellt ist und auf einer äußeren Oberfläche der Zwischenschicht gebildet ist, enthält.

Der Kraftstoff-Förderschlauch, der wie vorstehend beschrieben aufgebaut ist und die Zwischenschicht enthält, die aus dem von dem fluorhaltigen Harz verschiedenen Kunstharz hergestellt ist, stellt eine ausreichende hohe Druckfestigkeit oder andere Festigkeit sicher, obwohl die innere Schicht, die aus dem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, eine verhältnismäßig geringe Dicke hat. Dies führt auch zu einer Verringerung der zu verwendenden Menge des teuren fluorhaltigen Harzes, was verringerte Fertigungskosten des Schlauches zur Folge hat. Der erfindungsgemäße Schlauch kann ferner hergestellt werden, indem für die jeweiligen Schichten nur Extrusionsschritte angewandt werden, und erfordert somit keine beschwerlichen Verfahrensschritte, was zu weiter verringerten Fertigungskosten führt. Der erfindungsgemäße Kraftstoff-Förderschlauch ist auch in bezug auf die Undurchlässigkeit für Benzin, die Beständigkeit gegen saures Benzin und die Flammbeständigkeit ausgezeichnet.

Die vorstehend angegebene zweite Aufgabe der Erfindung kann gemäß einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung gelöst werden, durch die ein Kraftstoff-Förderschlauch, der in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird, bereitgestellt wird, der eine elektrisch leitende innerste Schicht enthält, die aus einem Kunstharz gebildet ist.

Durch die Erfinder wurden Untersuchungen über ein Mittel zur Verhinderung der elektrischen Aufladung der inneren Wand des Schlauches durchgeführt, die eine Ursache für die Funkenbildung eines herkömmlichen Kraftstoff-Förderschlauches ist. Als Ergebnis der Untersuchungen zeigte sich, daß die statische Elektrizität, die wegen einer Reibung zwischen dem Kraftstoff und der inneren Wand des Schlauches auftritt, durch die entgegengesetzten Enden des Schlauches abfließt, wenn der innersten Schicht des Schlauches, die mit dem Kraftstoff in Kontakt kommt, elektrische Leitfähigkeit verliehen wird. Infolgedessen wird die innere Wand des Schlauches nicht aufgeladen, so daß das auf die statische Elektrizität zurückzuführende Auftreten von Funkenbildung vermieden wird. Der erfindungsgemäße Kraftstoff-Förderschlauch ist somit in bezug auf die Entzündungsbeständigkeit ausgezeichnet.

Die vorstehend angegebene dritte Aufgabe der Erfindung kann gemäß einer dritten Ausgestaltung der Erfindung gelöst werden, durch die ein Harzrohr, das in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird, bereitgestellt wird, das mindestens eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, und eine äußere Schicht, die aus einem Harz wie z. B. Polyamid- oder Polyesterharz, das in bezug auf das fluorhaltige Harz ein ungenügendes Haftvermögen hat, hergestellt ist, enthält, wobei eine äußere Oberfläche der inneren Schicht, die mit der äußeren Schicht in Kontakt kommt, einer Oberflächenbehandlung zur Verbesserung der Haftfestigkeit

zwischen der inneren und der äußeren Schicht unterzogen wird und wobei die innere und die äußere Schicht, die beim Laminieren gebildet worden sind, einer Hitzebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 150 °C bis zum Schmelzpunkt der äußeren Schicht unterzogen werden.

Die vorstehend angegebene vierte Aufgabe der Erfindung kann gemäß einer vierten Ausgestaltung der Erfindung gelöst werden, durch die ein Verfahren zur Herstellung eines Harzrohrs, das in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird, wobei das Harzrohr mindestens eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, und eine äußere Schicht, die aus einem Harz wie z. B. Polyamid- und Polyesterharz, das in bezug auf das fluorhaltige Harz ein ungenügendes Haftvermögen hat, hergestellt ist, hat, bereitgestellt wird, das die folgenden Schritte umfaßt: Bildung der inneren Schicht aus dem fluorhaltigen Harz; Durchführung einer Oberflächenbehandlung mit einer äußeren Oberfläche der inneren Schicht, die mit der äußeren Schicht in Kontakt kommen soll, um die Haftfestigkeit zwischen der inneren und der äußeren Schicht zu verbessern; Bildung der äußeren Schicht auf der äußeren Oberfläche der inneren Schicht und Durchführung einer Hitzebehandlung, bei der die innere und die äußere Schicht, die beim Laminieren gebildet worden sind, bei einer Temperatur im Bereich von 150 °C bis zum Schmelzpunkt der äußeren Schicht erhitzt werden.

Da das Harzrohr, das gemäß der Erfindung hergestellt wird, der Hitzebehandlung sowie der zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienenden Oberflächenbehandlung unterzogen wird, wird die Haftfestigkeit zwischen der inneren Schicht aus fluorhaltigem Harz und der äußeren Schicht aus Polyamid- oder Polyesterharz im Vergleich zu einem herkömmlichen Rohr, das nur der zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienenden Oberflächenbehandlung unterzogen wird, in bedeutendem Maße verbessert. Das erfindungsgemäße Harzrohr ist infolgedessen vorteilhafterweise von einer Ablösung oder Trennung der inneren und der äußeren Schicht frei, wodurch eine bedeutend verbesserte Biegefestigkeit und eine verbesserte Beständigkeit gegen z. B. Erschütterungen und Biegekräfte sichergestellt werden. Das erfindungsgemäße Harzrohr wird ferner nicht durch Gasansammlung an der Grenzfläche zwischen der inneren und der äußeren Schicht beeinträchtigt, wodurch wirksam verhindert wird, daß das Harzrohr platzt. Da die Hitzebehandlung leicht mit verhältnismäßig niedrigen Kosten durchgeführt werden kann, kann das Verfahren zur Herstellung des Harzrohrs den Schritt für die Hitzebehandlung ohne weiteres einbeziehen, ohne daß die Produktivität herabgesetzt wird oder die Fertigungskosten hochgetrieben werden.

Gemäß einer fünften Ausgestaltung der Erfindung wird ein Harzrohr bereitgestellt, das in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird und eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, und eine äußere Schicht, die aus einem von dem fluorhaltigen Harz verschiedenen Kunstharz hergestellt ist und auf einer äußeren Oberfläche der inneren Schicht gebildet ist, enthält.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 ist eine Schnittzeichnung einer Ausführungsform der Erfindung in Form eines Kraftstoff-Förderschlauches, der in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs verwendet wird;

Fig. 2 ist eine Schnittzeichnung, die eine andere Ausführungsform des Kraftstoff-Förderschlauches der Erfindung zeigt;

Fig. 3 ist eine Schnittzeichnung, die eine weitere Ausführungsform des Kraftstoff-Förderschlauches der Erfindung zeigt; und

Fig. 4 ist eine Schnittzeichnung, die noch eine weitere Ausführungsform des Kraftstoff-Förderschlauches der Erfindung zeigt.

Nachstehend wird eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung in Form eines Kraftstoff-Förderschlauches, der in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs verwendet wird, näher beschrieben.

Der erfindungsgemäße Kraftstoff-Förderschlauch enthält eine innerste Schicht und eine Zwischenschicht, die beide aus Kunstharz hergestellt sind. Der innersten Schicht des Schlauches kann elektrische Leitfähigkeit verliehen werden. Der Kraftstoff-Förderschlauch besteht im einzelnen aus einer inneren Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, einer Zwischenschicht, die auf der äußeren Oberfläche der inneren Schicht gebildet ist und aus einem von dem fluorhaltigen Harz verschiedenen Kunstharz hergestellt ist, und einer äußeren Schicht, die auf der äußeren Oberfläche der Zwischenschicht gebildet ist und aus einem Kautschuk- bzw. Gummimaterial hergestellt ist. Dem fluorhaltigen Harz für die innere Schicht kann elektrische Leitfähigkeit verliehen werden.

Das fluorhaltige Harz oder Fluorharz bzw. -polymer, das zur Bildung der inneren Schicht des Schlauches verwendet wird, kann aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polychlortrifluorethylen (PCTFE), einem Copolymer von Ethylen und Chlortrifluorethylen (E/CTFE), einem Copolymer von Ethylen und Tetrafluorethylen (E/TFE), einem Copolymer von Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen (FEP), fluoriertem Alkoxyethylenharz bzw. Perfluor-Alkoxy-Copolymer (PFA) und Polytetrafluorethylen (PTFE) ausgewählt werden.

Das vorstehend angegebene fluorhaltige Harz kann einen elektrisch leitenden Zusatzstoff enthalten, der darin dispergiert ist, so daß die innere Schicht einen Volumenwiderstand von nicht mehr als $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ hat. Der elektrisch leitende Zusatzstoff kann aus Ruß, feinen Fasern aus nichtrostendem Stahl und anderen ausgewählt werden.

Das vorstehend angegebene Kunstharz, das zur Bildung der Zwischenschicht verwendet wird, kann beispielsweise Polyamid- oder Polyesterharz sein. Das Polyamidharz kann entweder aliphatisch oder aromatisch sein und aus bekannten Substanzen wie z. B. einem Polymer eines Lactams; einem Kondensat eines Diamins und einer Dicarbonsäure; einem Polymer einer Aminosäure und Copolymeren und Mischungen dieser Substanzen ausgewählt werden. Zu speziellen Beispielen für solche Polyamidharze gehören Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 610, Polyamid 612 und eine Mischung von Polyamid 11 oder Polyamid 12 und Polyamid 66.

Das Polyesterharz wird gemäß einem bekannten Verfahren durch Kondensationspolymerisation eines mehrwertigen Alkohols und einer mehrbasigen Säure, z. B. eines Diols und einer Dicarbonsäure, gebildet.

Das Diol, das üblicherweise zur Bildung des Polyesterharzes verwendet wird, kann aus Ethylenglykol, Propy-

lenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandiol, Xylylenglykol, Hexahydroxylylenglykol und Bis(4- β -hydroxyethoxyphenyl)sulfon ausgewählt werden.

Die Dicarbonsäure, die üblicherweise zur Bildung des Polyesterharzes verwendet wird, kann aus aromatischen Dicarbonsäuren wie z. B. Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und 4,4-Diphenylmethyldicarbonsäure und aliphatischen Dicarbonsäuren wie z. B. Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure, Tetradecondisäure, Hexadecandisäure, Hexadecandisäure, Octadecandisäure, Octadecandisäure, Eicosandisäure, Eicosendisäure und 1,10-Dodecandicarbonsäure ausgewählt werden.

Im einzelnen wird als Polyesterharz vorzugsweise Polybutylenterephthalat (PBT), das ein Kondensationspolymer von 1,4-Butandiol und Terephthalsäure ist, verwendet.

Das Kautschuk- bzw. Gummimaterial, das zur Bildung der äußeren Schicht verwendet wird, kann aus ECO, CSM, chloriertem Polyethylenkautschuk (PEC), Acrylat-Kautschuk (ACM), Chloropren-Kautschuk (CR), einer Mischung von NBR und Polyvinylchloridharz (PVC), EPDM, Butylkautschuk (IIR) und halogeniertem Butylkautschuk ausgewählt werden.

Der erfindungsgemäße Kraftstoff-Förderschlauch, der in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs verwendet wird, kann in der folgenden Weise unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Harzmaterials oder Kautschuk- bzw. Gummimaterials hergestellt werden. Anfanglich wird durch Extrudieren des fluorhaltigen Harzes aus einem Extruder auf einen Dorn ein rohrförmiger Körper gebildet, der die innere Schicht liefert. Dann wird das von dem fluorhaltigen Harz verschiedene Kunstharz auf die äußere Oberfläche des rohrförmigen Körpers (innere Schicht) extrudiert, um darauf die Zwischenschicht zu bilden. Dann wird das Kautschuk- bzw. Gummimaterial für die Bildung der äußeren Schicht auf die äußere Oberfläche der Zwischenschicht extrudiert. Aus dieser inneren Schicht, Zwischenschicht und äußeren Schicht wird dann durch Hitzebehandlung und Vulkanisation eine zusammenhängende Struktur gebildet und aus dem Dorn herausgezogen. Auf diese Weise wird ein dreischichtiger Schlauch für die Verwendung in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs hergestellt. Der Schlauch kann auch ohne Anwendung des Dorns hergestellt werden. Es ist auch möglich, die vorstehenden drei Schichten gleichzeitig zu extrudieren, um die dreischichtige Schlauchstruktur zu erhalten. Die vorstehend beschriebene Vulkanisation wird im allgemeinen 30 bis 60 min lang bei einer Temperatur von 150 bis 160 °C durchgeführt. Wenn die innere Schicht den vorstehend angegebenen elektrisch leitenden Zusatzstoff enthält, wird der Gehalt des leitenden Zusatzstoffes vorzugsweise derart festgelegt, daß die innere Schicht einen Volumenwiderstand von nicht mehr als $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ hat. Die innere Schicht enthält beispielsweise pro 100 Masseteile des fluorhaltigen Harzes 3 bis 16 Masseteile des leitenden Zusatzstoffes.

In Fig. 1 ist der auf diese Weise erhaltene Kraftstoff-Förderschlauch, der aus der inneren Schicht 1, die aus dem fluorhaltigen Harz gebildet ist, der Zwischenschicht 2, die aus dem von dem fluorhaltigen Harz verschiedenen Kunstharz gebildet ist, und der äußeren Schicht 3, die aus dem Kautschuk- bzw. Gummimaterial gebildet ist, besteht, veranschaulicht. Die Dicke der inneren Schicht 1 liegt vorzugsweise in einem Bereich von 50 μm bis 0,5 mm und beträgt insbesondere $(0,2 \pm 0,1) \text{ mm}$, und die Dicke der Zwischenschicht 2 liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,6 bis 1,2 mm und beträgt insbesondere $(0,8 \pm 0,2) \text{ mm}$. Die Dicke der äußeren Schicht 3 liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 bis 5 mm und beträgt insbesondere $(2 \pm 1) \text{ mm}$. Da die innere Schicht 1, die aus dem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, eine bedeutend verminderte Dicke hat, kann der erfindungsgemäße Schlauch mit dementsprechend verminderten Kosten hergestellt werden. Ferner verleiht die Zwischenschicht 2, die aus dem Kunstharz hergestellt ist, dem Schlauch eine ausreichend hohe Festigkeit, obwohl die innere Schicht 1 mit einer so geringen Dicke gebildet ist.

Der auf diese Weise erhaltene Kraftstoff-Förderschlauch für die Verwendung in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs hat ausreichend hohe Grade der Undurchlässigkeit für Benzin und der Beständigkeit gegen saures Benzin, weil für die innere Schicht 1 das fluorhaltige Harz verwendet wird. Dem erfindungsgemäßen Schlauch werden durch die Zwischenschicht 2 und die äußere Schicht 3, die aus den jeweiligen vorstehend beschriebenen Materialien gebildet sind, auch eine bedeutend verbesserte Festigkeit und hohe Grade der Abriebbeständigkeit und der Stoßbeständigkeit verliehen. Die dreischichtige Schlauchstruktur kann ferner mit einer wirksam verminderten Dicke der inneren Schicht 1, die aus teurem fluorhaltigem Harz hergestellt ist, erhalten werden, was zu einer Verminderung der Fertigungskosten führt. Der Schlauch, der eine einfache Dreischichtenstruktur hat, kann außerdem hergestellt werden, ohne daß beschwerliche Verfahrensschritte erforderlich sind, was eine weitere Verminderung der Fertigungskosten zur Folge hat.

Unter Bezugnahme auf Fig. 2 wird nun eine andere Ausführungsform des Kraftstoff-Förderschlauches der Erfindung gezeigt, die eine Klebstoffschicht 4 enthält, die zwischen der inneren Schicht 1, die aus dem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, und der Zwischenschicht 2, die aus dem von dem fluorhaltigen Harz verschiedenen Kunstharz hergestellt ist, gebildet ist. Diese Klebstoffschicht 4 dient zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen der inneren Schicht 1 und der Zwischenschicht 2 und kann beispielsweise aus einer Mischung des fluorhaltigen Harzes und eines Polyamidharzes gebildet werden. Die Klebstoffschicht 4 wird im allgemeinen durch Beschichten auf der inneren Schicht 1 gebildet. Die innere Schicht 1, die Klebstoffschicht 4 und die Zwischenschicht 2 werden alternativ gleichzeitig extrudiert, um eine Schichtstruktur zu bilden.

Fig. 3 veranschaulicht noch eine weitere Ausführungsform des Kraftstoff-Förderschlauches der Erfindung, die eine Verstärkungsschicht 5 enthält, die zwischen der Zwischenschicht 2 und der äußeren Schicht 3 gebildet ist, um die Festigkeit des Schlauches zu erhöhen. Die Verstärkungsschicht 5 wird durch Flechten, spiralförmiges Wickeln oder Wirken unter Verwendung von Kunstfasern wie z. B. Polyamidfasern, Polyesterfasern oder Aramidfasern oder Naturfasern wie z. B. Baumwollfasern gebildet.

Eine weitere Ausführungsform des Kraftstoff-Förderschlauches der Erfindung ist in Fig. 4 veranschaulicht, bei der die Klebstoffschicht 4 zwischen der inneren Schicht 1 und der Zwischenschicht 2 gebildet ist, während die Verstärkungsschicht 5 zwischen der Zwischenschicht 2 und der aus einem Kautschuk- bzw. Gummimaterial

hergestellten äußeren Schicht 3 gebildet ist. Die Klebstoffschicht 4 und die Verstärkungsschicht 5 werden in derselben Weise wie vorstehend beschrieben unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Materialien gebildet.

Die Haftfestigkeit zwischen der inneren Schicht 1 und der Zwischenschicht 2 kann verbessert werden, indem die Oberfläche der inneren Schicht 1 einer zweckmäßigen zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienenden Oberflächenbehandlung unterzogen wird, statt daß wie vorstehend beschrieben die Klebstoffschicht 4 gebildet wird. Die zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienende Oberflächenbehandlung kann aus Flammbehandlung, Koronaentladungsverfahren, Zerstäubung, Natriumbehandlung, bei der die Oberfläche der Schicht 1 aktiviert wird, indem daraus Fluor entfernt wird, und Plasmabehandlung ausgewählt werden.

Der Kraftstoff-Förderschlauch für die Verwendung in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs kann aus einem Harzrohr bestehen, das mindestens eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz gebildet ist, und eine äußere Schicht, die aus einem Polyamid- oder Polyesterharz gebildet ist, hat. Zur Herstellung des Harzrohrs kann als fluorhaltiges Harz für die innere Schicht oder als Polyamid- oder Polyesterharz für die äußere Schicht irgendeines von verschiedenen bekannten Harzmaterialien verwendet werden.

Das fluorhaltige Harz kann beispielsweise aus Copolymeren wie z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polychlorotrifluorethylen (PCTFE), einem Copolymer von Ethylen und Tetrafluorethylen (E/TFE), einem Copolymer von Ethylen und Chlortrifluorethylen (E/CTFE), einem Copolymer von Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen (FEP) und fluoriertem Alkoxyethylenharz bzw. Perfluor-Alkoxy-Copolymer (PFA) und verschiedenen Pfropfpolymeren und Mischungen davon ausgewählt werden.

Als Polyamidharz für die äußere Schicht kann entweder aliphatisches Polyamid oder aromatisches Polyamid verwendet werden. Das Polyamidharz kann zweckmäßigerweise aus einem Polymer eines Lactams; einem Kondensat eines Diamins und einer Dicarbonsäure; einem Polymer einer Aminosäure und Copolymeren und Mischungen dieser Substanzen ausgewählt werden. Zu speziellen Beispielen für solche Polyamidharze gehören Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid 11 und Polyamid 12. Die äußere Schicht des Rohres kann auch aus Polyesterharz wie z. B. Polybutylenterephthalat (PBT) gebildet werden.

Es versteht sich, daß das fluorhaltige Harz und das Polyamidharz oder andere Harz, die vorstehend angegeben wurden, nötigenfalls verschiedene bekannte Zusatzstoffe und/oder Mittel, die dazu dienen, dem Harzmaterial erwünschte Eigenschaften zu verleihen, enthalten können. Von dem fluorhaltigen Harz und dem Polyamidharz oder dem anderen Harz wird jedes bei einer Temperatur in der Nähe des Schmelzpunkts des Harzes gleichmäßig geknetet und beispielsweise durch ein bekanntes Strangpreßverfahren unter Anwendung einer allgemein angewandten Zwiachsen-Schneckenpresse extrudiert, um einen rohrförmigen Harzkörper zu formen. Dieser rohrförmige Körper kann unter Anwendung eines geeigneten Dornes geformt werden, um ein Rohr zu erhalten, das einen bestimmten Innendurchmesser hat. Es ist auch möglich, das Rohr ohne Anwendung eines Dornes zu formen.

Gemäß dem Verfahren der Erfindung wird zuerst die innere Schicht aus dem fluorhaltigen Harz gebildet, und die äußere Oberfläche der inneren Schicht, die mit der äußeren Schicht in Kontakt kommen soll, wird dann einer zweckmäßigen Oberflächenbehandlung unterzogen. Die Oberflächenbehandlung kann aus verschiedenen bekannten Verfahren wie z. B. Natriumbehandlung, Flammbehandlung, Koronaentladungsverfahren, Zerstäubung und Plasmabehandlung ausgewählt werden. Zur Durchführung der Natriumbehandlung wird beispielsweise die innere Schicht, die wie vorstehend beschrieben durch Extrusion geformt worden ist, zuerst in eine chemische Behandlungsflüssigkeit eingetaucht, die Natrium-Ammoniak-Komplex oder Natrium-Naphthalin-Komplex enthält, so daß in die äußere Oberfläche der inneren Schicht eine geeignete aktive Gruppe (Substituent) eingeführt wird. Danach wird die innere Schicht in Methanol und dann in Wasser eingetaucht, wodurch die Oberfläche der inneren Schicht gereinigt wird. Dann wird die innere Schicht getrocknet, und die Natriumbehandlung ist somit beendet. Nach der Durchführung der zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienenden Oberflächenbehandlung kann die äußere Oberfläche der inneren Schicht nötigenfalls mit einem Klebstoff beschichtet werden.

Danach wird die äußere Schicht durch Laminieren auf der äußeren Oberfläche der inneren Schicht, die in der vorstehend beschriebenen Weise behandelt worden ist, gebildet. Die äußere Schicht wird aus einem Harz wie z. B. Polyamid oder Polyester gebildet, das in bezug auf das fluorhaltige Harz ein schlechtes Haftvermögen hat. Die Dicke der inneren Schicht und die Dicke der äußeren Schicht werden in Abhängigkeit von der speziellen Anwendung oder dem speziellen Nutzen des Rohres zweckmäßig festgelegt. Wenn das erfindungsgemäße Harzrohr in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs verwendet wird, ist es beispielsweise vorzuziehen, daß die innere Schicht eine Dicke von etwa 0,05 bis 0,5 mm hat und die innere und die äußere Schicht eine Gesamtdicke von etwa 1,0 mm haben.

Wenn die innere und die äußere Schicht aufeinander laminiert worden sind, wird das Rohr einer Hitzebehandlung unterzogen, bei der die innere und die äußere Schicht bei einer Temperatur im Bereich von 150 °C bis zum Schmelzpunkt der äußeren Schicht erhitzt werden. Wenn die Hitzebehandlungstemperatur niedriger als 150 °C ist, liefert die Hitzebehandlung keine zufriedenstellende Wirkung der Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen der inneren und der äußeren Schicht. Wenn die Temperatur höher als der Schmelzpunkt des Harzes für die äußere Schicht ist, wird das Rohr während der Hitzebehandlung weich, was unerwünscht ist. Wenn die äußere Schicht aus einem Polyamidharz mit einem Schmelzpunkt von etwa 200 °C bis 210 °C gebildet wird, wird die Hitzebehandlungstemperatur vorzugsweise derart eingestellt, daß sie nicht höher als etwa 180 °C ist, weil das Polyamidharz nach und nach weich zu werden beginnt, sobald die Temperatur etwa 180 °C oder mehr erreicht hat. Während die Hitzebehandlungs- oder Erhitzungszeit in Abhängigkeit von der Hitzebehandlungstemperatur zweckmäßig festgelegt werden kann, kann eine weitere Verbesserung der Wirkung der Hitzebehandlung nicht erwartet werden, wenn die Hitzebehandlungszeit 4 h überschreitet.

Das erfindungsgemäße Harzrohr, das der Hitzebehandlung sowie der zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienenden Oberflächenbehandlung unterzogen worden ist, gewährleistet im Vergleich zu einem bekannten

Harzrohr, das nur der zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienenden Oberflächenbehandlung unterzogen worden ist, eine bedeutend verbesserte Haftfestigkeit zwischen der inneren und der äußeren Schicht. Es ist infolgedessen nicht wahrscheinlich, daß eine Ablösung oder Trennung der inneren und der äußeren Schicht auftritt, und das Harzrohr zeigt eine verhältnismäßig hohe Biegefestigkeit und eine verhältnismäßig hohe Beständigkeit gegen z. B. Erschütterungen und Biegekräfte. Ferner wird das erfindungsgemäße Harzrohr nicht durch Gasansammlung an der Grenzfläche zwischen der inneren und der äußeren Schicht beeinträchtigt, wodurch wirksam verhindert wird, daß das Harzrohr platzt. Da die Hitzebehandlung leicht mit verhältnismäßig niedrigen Kosten durchgeführt werden kann, kann das Verfahren zur Herstellung des Harzrohres den Schritt für die Hitzebehandlung ohne weiteres einbezogen, ohne daß die Produktivität herabgesetzt wird und die Fertigungskosten hochgetrieben werden.

Auf der äußeren Oberfläche des auf diese Weise erhaltenen zweischichtigen Harzrohres kann eine Schutzschicht gebildet werden, die ein massiver Körper oder ein Schaumstoffkörper ist, der aus einem Kautschuk- bzw. Gummimaterial wie z. B. Chloropren-Kautschuk (CR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Epichlorhydrin-Kautschuk (ECO), chloriertem Polyethylen (PEC), Acrylat-Kautschuk (ACM), chlorsulfoniertem Polyethylen (CSM) und Silikonkautschuk (Q) oder einem thermoplastischen Harz wie z. B. Polyvinylchloridharz (PVC) oder einem thermoplastischen Elastomer oder dergleichen hergestellt wird. Die Masse, die für die Schutzschicht verwendet wird, kann zusätzlich zu dem vorstehend angegebenen Material ein feuerhemmendes Mittel enthalten. Diese Schutzschicht wird im allgemeinen in einer Dicke von etwa 0,5 bis 3 mm auf der äußeren Schicht gebildet, nachdem das vorstehend beschriebene zweischichtige Harzrohr der Hitzebehandlung unterzogen worden ist. In diesem Zusammenhang kann zwischen der Schutzschicht und der äußeren Harzschicht nötigenfalls ein geeigneter Klebstoff bereitgestellt werden.

Zur Erläuterung des Erfindungsgedankens werden nachstehend einige Beispiele für den Kraftstoff-Förderschlauch und das Harzrohr gemäß der Erfindung näher beschrieben.

Beispiele 1 und 2

Als Beispiele 1 und 2 wurden gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren unter Verwendung der Materialien, die in nachstehender Tabelle 1 angegeben sind, zwei dreischichtige Kraftstoff-Förderschläuche (mit einem Innendurchmesser von 6 mm) für die Verwendung in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs hergestellt.

Tabelle 1

| | | Beispiel 1 | Beispiel 2 |
|-----------------|------------|-------------|------------|
| Innere Schicht | Material | PVDF | PCTFE |
| | Dicke (mm) | 0,2 | 0,1 |
| Zwischenschicht | Material | Polyamid 12 | PBT |
| | Dicke (mm) | 0,8 | 1,0 |
| Äußere Schicht | Material | ECO | CSM |
| | Dicke (mm) | 2,0 | 2,0 |

Beispiel 3

Als Beispiel 3 wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1, wobei jedoch zwischen der inneren Schicht und der Zwischenschicht eine Klebstoffschicht gebildet wurde, ein Kraftstoff-Förderschlauch mit dem in Fig. 2 gezeigten Aufbau hergestellt, der einen Innendurchmesser von 6 mm hatte. Die Klebstoffschicht wurde durch ein bekanntes Verfahren unter Verwendung eines aus einer Mischung von fluorhaltigem Harz (PVDF) und Polyamid gebildeten Klebstoffs gebildet.

Beispiel 4

Als Beispiel 4 wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1, wobei jedoch zwischen der Zwischenschicht und der äußeren Schicht durch spiralförmiges Wickeln bzw. Anordnen von Polyamidfasern eine Verstärkungsschicht gebildet wurde, ein Kraftstoff-Förderschlauch mit dem in Fig. 3 gezeigten Aufbau hergestellt, der einen Innendurchmesser von 6 mm hatte.

Beispiel 5

Als Beispiel 5 wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1, wobei jedoch zwischen der inneren Schicht und der Zwischenschicht eine Klebstoffschicht gebildet wurde, während zwischen der Zwischenschicht und der äußeren Schicht eine Verstärkungsschicht gebildet wurde, ein Kraftstoff-Förderschlauch mit dem in Fig. 4 gezeigten Aufbau hergestellt, der einen Innendurchmesser von 6 mm hatte. Die Klebstoffschicht wurde durch ein bekanntes Verfahren unter Verwendung eines aus einer Mischung von fluorhaltigem Harz (PVDF) und Polyamid gebildeten Klebstoffs gebildet. Die Verstärkungsschicht wurde durch spiralförmiges Wickeln bzw. Anordnen von Polyamidfasern gebildet.

Vergleichsbeispiel 1

Eine zweischichtige rohrförmige Struktur wurde hergestellt, indem eine innerste Schicht und eine Zwischenschicht unter Verwendung der Materialien, die in nachstehender Tabelle 2 angegeben sind, auf einmal durch einen Extruder extrudiert wurden. Dann wurde auf der äußeren Oberfläche der Zwischenschicht durch ein bekanntes Verfahren eine Verstärkungsschicht gebildet, die aus galvanisch vermessingtem Draht bestand. Dann wurde auf der äußeren Oberfläche der Verstärkungsschicht eine aus dem in Tabelle 2 angegebenen Material hergestellte äußerste Schicht gebildet, wodurch als Vergleichsbeispiel 1 ein vierschichtiger Schlauch erhalten wurde.

Tabelle 2

| | | Vergleichsbeispiel 1 |
|----------------------|------------|--------------------------------|
| Innerste Schicht | Material | fluorhaltiges Harz |
| | Dicke (mm) | 0,2 |
| Zwischen-schicht | Material | EPDM |
| | Dicke (mm) | 1,0 |
| Verstärkungs-schicht | Material | galvanisch vermessingter Draht |
| | Dicke (mm) | 0,4 bis 0,6 |
| Äußerste Schicht | Material | CSM |
| | Dicke (mm) | 1,5 |

Bei den vorstehend angegebenen Schläuchen der Beispiele 1 bis 5 und des Vergleichsbeispiels 1 wurden Messungen und eine Bewertung in bezug auf den Berst- bzw. Platzdruck, die Undurchlässigkeit für Benzin, die Beständigkeit gegen saures Benzin und die Flammbeständigkeit durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 angegeben. Der Platzdruck und andere Eigenschaften jeder Probe der Schläuche wurden in der folgenden Weise gemessen und bewertet.

(Platzdruck)

Ein Druck (hydraulischer Druck), der auf jede Probe der Schläuche ausgeübt wurde, wurde kontinuierlich erhöht, bis der Schlauch platzte, und es wurde der maximale Druck gemessen, bei dem das Platzen des Schlauches eintrat oder Wasser durch feine Löcher aus dem Schlauch austrat.

(Undurchlässigkeit für Benzin)

Es wurden zwei Arten von Benzin, d. h. ein Testbenzin und ein gemischtes Benzin (eine Mischung aus dem Testbenzin und Methanol im Volumenverhältnis 50 : 50) hergestellt. Das Testbenzin und das gemischte Benzin wurden in die jeweiligen Proben der Schläuche eingeschlossen, die dann bei einer Temperatur von 40°C gehalten wurden, und der Betrag der Abnahme der Masse des Benzins ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1}$) wurde gemessen. Dieselbe Messung wurde bei einem herkömmlichen Schlauch durchgeführt, der denselben Innendurchmesser wie die vorstehenden Proben hatte und eine aus Fluorkautschuk (FKM) hergestellte innere Schicht, eine aus ECO hergestellte Zwischenschicht, eine aus ECO hergestellte äußere Schicht, die außerhalb der Zwischenschicht

gebildet war, und eine Verstärkungsschicht, die aus Verstärkungsfasern bestand und zwischen der Zwischenschicht und der äußeren Schicht gebildet war, enthielt. Das Meßergebnis des herkömmlichen Schlauches dient als Bezugswert "1", und die Meßergebnisse, d. h. die Werte der Undurchlässigkeit für Benzin der Beispiele 1 bis 5 und des Vergleichsbeispiels 1, sind auf der Basis des Bezugswertes in Tabelle 3 und Tabelle 4 angegeben.

(Beständigkeit gegen saures Benzin)

Saures Benzin, das Peroxide enthielt, wurde durch jede Probe der Schläuche umlaufen gelassen, und etwaige Risse oder andere Anomalien, die in der inneren Oberfläche des Schlauches auftraten, wurden zur Kenntnis genommen. Das Umlaufenlassen des sauren Benzins wurde bei 40 bis 60 °C unter einem Druck von 24,5 N/cm² durchgeführt. In den Tabellen zeigt "◎", daß bei der Probe keine Anomalie festgestellt wurde, und "o" zeigt, daß fast keine Anomalie festgestellt wurde, während "X" zeigt, daß etwas Anomalie festgestellt wurde.

(Flammbeständigkeit)

Jede Probe der Schläuche wurde einem pneumatischen Druck von 29,4 bis 39,2 N/cm² ausgesetzt, und eine Flamme von 700 bis 800 °C wurde mit dem auf diese Weise unter Druck gesetzten Schlauch in Kontakt gebracht. Die Länge der Zeit vom Kontakt der Flamme und des Schlauches bis zum Platzen des Schlauches wurde gemessen. In den Tabellen zeigt "o", daß die Zeit länger war als die, die bei einem bekannten Schlauch gemessen wurde, und "X" zeigt, daß die Zeit der bei dem bekannten Schlauch gemessenen ähnlich war.

Tabelle 3

| | Beispiel | | |
|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Platzdruck (kN/cm ²) | 0,78 - 0,98 | 0,98 - 1,18 | 0,78 - 0,98 |
| Undurchlässigkeit für Benzin | | | |
| Testbenzin | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger |
| Gemischtes Benzin | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger |
| Beständigkeit gegen saures Benzin | ◎ | ◎ | ◎ |
| Flammbeständigkeit | o | o | o |

Tabelle 4

| | Beispiel | | Vergleichs- beispiel 1 |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|
| | 4 | 5 | |
| Platzdruck (kN/cm ²) | 0,98 - 1,18 | 0,98 - 1,18 | 1,96 oder höher |
| Undurchlässigkeit für Benzin | | | |
| Testbenzin | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger |
| Gemischtes Benzin | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger |
| Beständigkeit gegen saures Benzin | ○ | ○ | ○ |
| Flammbeständigkeit | o | o | X |

Aus Tabelle 3 und Tabelle 4 ist ersichtlich, daß Vergleichsbeispiel 1 eine schlechte Flammbeständigkeit hat und daß alle Beispiele 1 bis 5 in bezug auf die Undurchlässigkeit für Benzin, die Beständigkeit gegen saures Benzin und die Flammbeständigkeit ausgezeichnete Eigenschaften haben. Solche ausgezeichneten Eigenschaften können ferner auch in dem Fall erzielt werden, daß die als innere Schicht dienende Schicht aus fluorhaltigem Harz eine verhältnismäßig geringe Dicke hat. Dies führt zu einer Verminderung der zu verwendenden Menge des teuren fluorhaltigen Harzes und erlaubt eine Senkung der Fertigungskosten des Schlauches.

Beispiele 6 bis 8

Als Beispiele 6, 7 und 8 wurden gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren unter Verwendung der Materialien, die in nachstehender Tabelle 5 und Tabelle 6 angegeben sind, dreischichtige Kraftstoff-Förderschläuche (mit einem Innendurchmesser von 6 mm) für die Verwendung in einer Kraftstoffleitungsanlage eines Kraftfahrzeugs hergestellt. Das fluorhaltige Harz, das für die innere Schicht verwendet wurde, wurde mit Ruß vermischt, der als elektrisch leitender Zusatzstoff diente und dessen Gehalt auch in den Tabellen angegeben ist.

Tabelle 5

| | | Beispiel 6 | Beispiel 7 |
|------------------|--|-------------------|------------------|
| Innere Schicht | Material | PVDF | PVDF |
| | Ruß | mittlere Reinheit | hohe Reinheit |
| | Gehalt *1 (Teile) | 12 | 8 |
| | Volumenwiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$) | $4,2 \cdot 10^6$ | $5,5 \cdot 10^4$ |
| | Dicke (mm) | 0,2 | 0,2 |
| Zwischen-schicht | Material | Polyamid 12 | Polyamid 12 |
| | Dicke (mm) | 0,8 | 0,8 |
| Äußere Schicht | Material | ECO | ECO |
| | Dicke (mm) | 2,0 | 2,0 |

*1: Masseteile pro 100 Masseteile des fluorhaltigen Harzes

Tabelle 6

| | | Beispiel 8 |
|------------------|--|------------------|
| Innere Schicht | Material | PCTFE |
| | Ruß | hohe Reinheit |
| | Gehalt *1 (Teile) | 8 |
| | Volumenwiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$) | $3,8 \cdot 10^4$ |
| | Dicke (mm) | 0,1 |
| Zwischen-schicht | Material | PBT |
| | Dicke (mm) | 1,0 |
| Äußere Schicht | Material | ECO |
| | Dicke (mm) | 2,0 |

*1: Masseteile pro 100 Masseteile des fluorhaltigen Harzes

Beispiel 9

Als Beispiel 9 wurde in derselben Weise wie in Beispiel 6, wobei jedoch zwischen der inneren Schicht und der Zwischenschicht eine Klebstoffschicht gebildet wurde, ein Kraftstoff-Förderschlauch mit dem in Fig. 2 gezeigten Aufbau hergestellt, der einen Innendurchmesser von 6 mm hatte. Die Klebstoffschicht wurde durch ein bekanntes Verfahren unter Verwendung eines aus einer Mischung von fluorhaltigem Harz (PVDF) und Polyamid bestehenden Klebstoffs gebildet.

Beispiel 10

Als Beispiel 10 wurde in derselben Weise wie in Beispiel 6, wobei jedoch zwischen der Zwischenschicht und der äußeren Schicht durch spiralförmiges Wickeln bzw. Anordnen von Polyamidfasern eine Verstärkungsschicht gebildet wurde, ein Kraftstoff-Förderschlauch mit dem in Fig. 3 gezeigten Aufbau hergestellt, der einen Innendurchmesser von 6 mm hatte.

Beispiel 11

Als Beispiel 11 wurde in derselben Weise wie in Beispiel 6, wobei jedoch zwischen der inneren Schicht und der Zwischenschicht eine Klebstoffschicht gebildet wurde, während zwischen der Zwischenschicht und der äußeren Schicht eine Verstärkungsschicht gebildet wurde, ein Kraftstoff-Förderschlauch mit dem in Fig. 4 gezeigten Aufbau hergestellt, der einen Innendurchmesser von 6 mm hatte. Die Klebstoffschicht wurde durch ein bekanntes Verfahren unter Verwendung eines Klebstoffs in Form einer Mischung von fluorhaltigem Harz (PVDF) und Polyamid gebildet. Die Verstärkungsschicht wurde durch spiralförmiges Wickeln bzw. Anordnen von Polyamidfasern gebildet.

Vergleichsbeispiel 2

Ein einschichtiger Schlauch wurde als Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, indem ein Material, das in nachstehender Tabelle 7 angegeben ist, mit einem geeigneten Extruder extrudiert wurde.

Vergleichsbeispiel 3

Anfänglich wurde eine innere Schicht gebildet, indem ein Material, das in Tabelle 7 angegeben ist, extrudiert wurde. Dann wurde auf der äußeren Oberfläche der inneren Schicht durch Umflechten gemäß einem bekannten Verfahren eine aus Draht bestehende Verstärkungsschicht gebildet. Auf diese Weise wurde als Vergleichsbeispiel 3 ein zweischichtiger Schlauch hergestellt.

Tabelle 7

| | | Vergleichsbeispiel | |
|---------------------|------------|--------------------|--------------------------------|
| | | 2 | 3 |
| Innere Schicht | Material | Polyamid | fluorhaltiges Harz |
| | Dicke (mm) | 1,0 | 0,7 |
| Verstärkungsschicht | Material | -- | galvanisch vermessingter Draht |
| | Dicke (mm) | -- | 1,0 |

Bei den vorstehend angegebenen Schläuchen der Beispiele 6 bis 11 und der Vergleichsbeispiele 2 und 3 wurden Messungen und eine Bewertung in bezug auf den Platzdruck, die Undurchlässigkeit für Benzin, die Beständigkeit gegen saures Benzin und die Entzündungsbeständigkeit durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 bis 10 angegeben. Der Platzdruck und andere Eigenschaften der Schläuche wurden in der folgenden Weise gemessen und bewertet.

(Platzdruck)

Ein Druck (hydraulischer Druck), der auf jede Probe der Schläuche ausgeübt wurde, wurde kontinuierlich erhöht, bis der Schlauch platzte, und es wurde der maximale Druck gemessen, bei dem das Platzen des Schlauches eintrat oder Wasser durch feine Löcher aus dem Schlauch austrat.

(Undurchlässigkeit für Benzin)

Es wurden zwei Arten von Benzin, d. h. ein Testbenzin und ein gemischtes Benzin (eine Mischung aus dem Testbenzin und Methanol im Volumenverhältnis 50 : 50) hergestellt. Das Testbenzin und das gemischte Benzin wurden in die jeweiligen Proben der Schläuche eingeschlossen, die dann bei einer Temperatur von 40°C gehalten wurden, und der Betrag der Abnahme der Masse des Benzins ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1}$) wurde gemessen. Dieselbe Messung wurde bei einem herkömmlichen Schlauch durchgeführt, der denselben Innendurchmesser wie die vorstehenden Proben hatte und eine aus Fluorkautschuk (FKM) hergestellte innere Schicht, eine aus ECO hergestellte Zwischenschicht, eine aus ECO hergestellte äußere Schicht, die außerhalb der Zwischenschicht gebildet war, und eine Verstärkungsschicht, die aus Verstärkungsfasern bestand und zwischen der Zwischenschicht und der äußeren Schicht gebildet war, enthielt. Das Meßergebnis des herkömmlichen Schlauches dient als Bezugswert "1", und die Meßergebnisse, d. h. die Werte der Undurchlässigkeit für Benzin der Beispiele 6 bis 11 und der Vergleichsbeispiele 2 und 3, sind auf der Basis des Bezugswertes in Tabelle 8 bis 10 angegeben.

(Beständigkeit gegen saures Benzin)

Saures Benzin, das Peroxide enthält, wurde durch jede Probe der Schläuche umlaufen gelassen, und etwaige Risse oder andere Anomalien, die in der inneren Oberfläche des Schlauches auftraten, wurden zur Kenntnis genommen. Das Umlaufenlassen des sauren Benzins wurde bei 40 bis 60 °C unter einem Druck von 24,5 N/cm² durchgeführt. In Tabellen 8 bis 10 zeigt "○", daß bei der Probe keine Anomalie festgestellt wurde, während "Δ" zeigt, daß Anomalie festgestellt wurde.

(Elektrischer Widerstand)

Der Volumenwiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$) jeder Probe der Schläuche wurde gemäß JIS (Japanese Industrial Standard) (K-6911) gemessen.

(Entzündungsbeständigkeit)

Eine Metallnadel wurde in die Nähe von jeder Probe der Schläuche gebracht, an die eine Spannung von 30 bis 50 kV angelegt wurde, und es wurde beobachtet, ob Funkenbildung eintrat.

Tabelle 8

| | Beispiel | | |
|--|------------------|------------------|------------------|
| | 6 | 7 | 8 |
| Platzdruck (kN/cm^2) | 0,78 - 0,98 | 0,78 - 0,98 | 0,98 - 1,18 |
| Undurchlässigkeit für Benzin | | | |
| Testbenzin | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger |
| Gemischtes Benzin | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger |
| Beständigkeit gegen saures Benzin | ○ | ○ | ○ |
| Volumenwiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$) | $4,2 \cdot 10^6$ | $5,5 \cdot 10^4$ | $3,8 \cdot 10^4$ |
| Entzündungsbeständigkeit | ○ | ○ | ○ |

Tabelle 9

| | Beispiel | | |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| | 9 | 10 | 11 |
| Platzdruck (kN/cm ²) | 0,78 - 0,98 | 0,98 - 1,96 oder höher | 0,98 - 1,96 oder höher |
| Undurchlässigkeit für Benzin | | | |
| Testbenzin | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger |
| Gemischtes Benzin | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger | 0,5 oder weniger |
| Beständigkeit gegen saures Benzin | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| Volumenwiderstand (Ω·cm) | 4,3·10 ⁶ | 4,1·10 ⁶ | 4,2·10 ⁶ |
| Entzündungsbeständigkeit | ⊙ | ⊙ | ⊙ |

Tabelle 10

| | Vergleichsbeispiel | |
|-----------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| | 2 | 3 |
| Platzdruck (kN/cm ²) | 0,78 - 0,98 | 1,96 oder höher |
| Undurchlässigkeit für Benzin | | |
| Testbenzin | 0,5 bis 1 | 0,5 oder weniger |
| Gemischtes Benzin | 10 bis 15 | 0,5 oder weniger |
| Beständigkeit gegen saures Benzin | Δ | ⊙ |
| Volumenwiderstand (Ω·cm) | 1,4·10 ¹⁴ | 1,5·10 ¹⁵ oder höher |
| Entzündungsbeständigkeit | X | X |

Aus Tabellen 8 bis 10 ist ersichtlich, daß Vergleichsbeispiele 2 und 3 eine schlechte Entzündungsbeständigkeit haben und daß alle Beispiele 6 bis 11 in bezug auf die Undurchlässigkeit für Benzin und die Beständigkeit gegen saures Benzin ausgezeichnete Eigenschaften haben. Ferner haben die Beispiele 6 bis 11 eine ausreichend hohe Festigkeit und gewährleisten deshalb hohe Grade der Abriebbeständigkeit und Stoßbeständigkeit. Da die innere Schicht aus dem fluorhaltigen Harz mit einem Volumenwiderstand von nicht mehr als 10¹⁰Ω·cm gebildet wurde, haben die Schläuche der Beispiele 6 bis 11 auch eine ausgezeichnete Entzündungsbeständigkeit. Außerdem

können solche ausgezeichneten Eigenschaften der Beispiele 6 bis 11 auch in dem Fall erzielt werden, daß die als innere Schicht dienende Schicht aus fluorhaltigem Harz eine verhältnismäßig geringe Dicke hat, was zu einer Verminderung der zu verwendenden Menge des teuren fluorhaltigen Harzes führt und eine Senkung der Fertigungskosten des Schlauches erlaubt.

Beispiele 12 bis 26

Unter Verwendung verschiedener Harzmaterialien, die in Tabelle 11 angegeben sind, wurden fünfzehn Beispiele für zweischichtige Harzrohre hergestellt. Zur Bildung jedes Beispiels wurde zuerst durch ein bekanntes Strangpreßverfahren die innere Schicht gebildet, und die Oberfläche der inneren Schicht wurde dann einer Natriumbehandlung gemäß einem üblichen Verfahren unterzogen. Dann wurde die äußere Schicht durch Laminieren auf der inneren Schicht gebildet. Das auf diese Weise erhaltene Harzrohr jedes Beispiels hatte einen Innendurchmesser von 6 mm und einen Außendurchmesser von 8 mm, und die Dicke der inneren Schicht und der äußeren Schicht betrug 0,3 mm bzw. 0,7 mm. Die Harzrohre der Beispiele 13 bis 22, 24 und 26 wurden dann der Hitzebehandlung unter den jeweiligen in Tabelle 11 angegebenen Bedingungen unterzogen.

Dann wurde aus jedem der vorstehenden Harzrohrbeispiele eine Probe mit einer Breite von 25,4 mm ausgewählt oder entnommen, und mit jeder Probe wurde die 180-Grad-Abschäl- bzw. Ablöseprüfung (Haftprüfung oder Reibungsprüfung) gemäß JIS (Japanese Industrial Standard) K-6301 durchgeführt, um die Ablösefestigkeit der Probe zu messen. Die Ergebnisse der Prüfung sind auch in Tabelle 11 angegeben.

In Tabelle 11 sind die fluorhaltigen Harze, die für die inneren Schichten verwendet wurden, und die Harze, die außer Polyamiden für die äußeren Schichten verwendet wurden, wie folgt abgekürzt:

E/TFE: Copolymer von Ethylen und Tetrafluorethylen

FEP: Copolymer von Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen

PFA: Alkoxyethylenfluorid-Ethylen-Harz

PBT: Polybutylenterephthalat.

Tabelle 11

| Beispiel Nr. | | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|----------------------------|-----------------|-------------|-----|------|------|-------------|------|------|
| Innere Schicht | | E/TFE | | | | E/TFE | | |
| Äußere Schicht | | Polyamid 12 | | | | Polyamid 12 | | |
| Hitzebehandlung | Temperatur (°C) | - | 150 | | | 170 | | |
| | Zeit (h) | - | 0,5 | 2 | 4 | 0,5 | 2 | 4 |
| Ablösefestigkeit (N/25 mm) | | ≈ 0 | 7,8 | 19,6 | 21,6 | 35,3 | 41,2 | 45,1 |

| Beispiel Nr. | | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
|----------------------------|------------|-------------|------|------|-------------|-------|------|-------------|------|
| Innere Schicht | | E/TFE | | | FEP | E/TFE | | PFA | |
| Äußere Schicht | | Polyamid 12 | | | Polyamid 12 | PBT | | Polyamid 11 | |
| Hitzebehandlung | Temp. (°C) | 180 | | | 170 | - | 170 | - | 170 |
| | Zeit (h) | 0,5 | 2 | 4 | 0,5 | - | 0,5 | - | 0,5 |
| Ablösefestigkeit (N/25 mm) | | 38,3 | 43,1 | 48,1 | 44,1 | 35,3 | 39,2 | ≈ 0 | 40,2 |

Aus Tabelle 11 ist ersichtlich, daß die Harzrohre der Vergleichsbeispiele Nr. 12, Nr. 23 und Nr. 25, bei denen nur die zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienende Oberflächenbehandlung ihrer inneren Schichten durchgeführt worden war, eine sehr schlechte oder verhältnismäßig schlechte Ablösefestigkeit zeigten, die die Wahrscheinlichkeit einer Ablösung oder Trennung der inneren und der äußeren Schicht mit sich bringt. Andererseits

zeigten die Harzrohre der Beispiele Nr. 13 bis 22, 24 und 26 gemäß der Erfindung, die der Hitzebehandlung sowie der zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienenden Oberflächenbehandlung unterzogen worden waren, eine wirksam verbesserte Ablösefestigkeit.

Patentansprüche

1. Kraftstoff-Förderschlauch, der in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird, **gekennzeichnet durch** eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist;
eine Zwischenschicht, die aus einem von dem fluorhaltigen Harz verschiedenen Kunstharz hergestellt ist und auf einer äußeren Oberfläche der inneren Schicht gebildet ist; und
eine äußere Schicht, die aus einem Kautschuk- bzw. Gummimaterial hergestellt ist und auf einer äußeren Oberfläche der Zwischenschicht gebildet ist.
2. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Harz der inneren Schicht aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polychlortrifluorethylen (PCTFE), einem Copolymer von Ethylen und Chlortrifluorethylen (E/CTFE), einem Copolymer von Ethylen und Tetrafluorethylen (E/TFE), einem Copolymer von Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen (FEP), fluoriertem Alkoxyethylenharz bzw. Perfluor-Alkoxy-Copolymer (PFA) und Polytetrafluorethylen (PTFE) ausgewählt ist.
3. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Harz einen elektrisch leitenden Zusatzstoff enthält, der darin dispergiert ist, wobei die innere Schicht einen Volumenwiderstand von nicht mehr als $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ hat.
4. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht pro 100 Masseteile des fluorhaltigen Harzes 3 bis 16 Masseteile des elektrisch leitenden Zusatzstoffs enthält.
5. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem elektrisch leitenden Zusatzstoff um Ruß oder Fasern aus nichtrostendem Stahl handelt.
6. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz der Zwischenschicht ein Polyamidharz ist, das aus Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 610, Polyamid 612 und einer Mischung von Polyamid 11 oder Polyamid 12 und Polyamid 66 ausgewählt ist.
7. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz der Zwischenschicht ein Polyesterharz ist, das durch Kondensationspolymerisation eines Diols und einer Dicarbonsäure gebildet wird.
8. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterharz Polybutylenterephthalat (PBT) ist, das ein Kondensationspolymer von 1,4-Butandiol und Terephthalsäure ist.
9. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kautschuk- bzw. Gummimaterial der äußeren Schicht aus einem Copolymer von Epichlorhydrin-Ethylenoxid-Allylglycidylether (ECO), chloresulfoniertem Polyethylen (CSM), chloriertem Polyethylenkautschuk (PEC), Acrylat-Kautschuk (ACM), Chloropren-Kautschuk (CR), einer Mischung von Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) und Polyvinylchloridharz (PVC), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Butylkautschuk (IIR) und halogeniertem Butylkautschuk ausgewählt ist.
10. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht eine Dicke von 50 μm bis 0,5 mm, die Zwischenschicht eine Dicke von 0,5 bis 1,5 mm und die äußere Schicht eine Dicke von 0,5 bis 5 mm hat.
11. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ferner eine Klebstoffschicht enthält, die zwischen der inneren Schicht und der Zwischenschicht gebildet ist.
12. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ferner eine Verstärkungsfaserschicht enthält, die zwischen der Zwischenschicht und der äußeren Schicht gebildet ist.
13. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ferner eine Klebstoffschicht, die zwischen der inneren Schicht und der Zwischenschicht gebildet ist, und eine Verstärkungsfaserschicht, die zwischen der Zwischenschicht und der äußeren Schicht gebildet ist, enthält.
14. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht einer Oberflächenbehandlung unterzogen wird, die aus Flammbehandlung, Koronaentladungsverfahren, Zerstaubung, Natriumbehandlung, bei der eine Oberfläche der inneren Schicht aktiviert wird, indem daraus Fluor entfernt wird, und Plasmabehandlung ausgewählt ist.
15. Kraftstoff-Förderschlauch, der in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß er eine elektrisch leitende innerste Schicht enthält, die aus einem Kunstharz gebildet ist.
16. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die innerste Schicht einen Volumenwiderstand von nicht mehr als $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ hat.
17. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die innerste Schicht aus einem fluorhaltigen Harz gebildet ist, in dem ein elektrisch leitender Zusatzstoff dispergiert ist, wobei der Kraftstoff-Förderschlauch ferner eine Zwischenschicht, die auf der äußeren Oberfläche der innersten Schicht gebildet ist, und eine äußere Schicht, die auf der äußeren Oberfläche der Zwischenschicht gebildet ist, enthält.
18. Kraftstoff-Förderschlauch nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die innerste Schicht pro 100 Masseteile des fluorhaltigen Harzes 3 bis 16 Masseteile des elektrisch leitenden Zusatzstoffs enthält.
19. Harzrohr, das in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, und eine äußere Schicht, die aus einem Harz wie z. B. Polyamid- oder Polyesterharz, das in bezug auf das fluorhaltige Harz ein ungenügendes Haftvermögen hat, hergestellt ist, enthält, wobei eine äußere Oberfläche der inneren Schicht, die mit der äußeren Schicht in Kontakt kommt, einer Oberflächenbehandlung zur Verbesserung der Haftfestigkeit

- zwischen der inneren und der äußeren Schicht unterzogen wird und wobei die innere und die äußere Schicht, die beim Laminieren gebildet worden sind, einer Hitzebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 150 °C bis zum Schmelzpunkt der äußeren Schicht unterzogen werden.
20. Harzrohr nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Harz der inneren Schicht aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polychlortrifluorethylen (PCTFE), einem Copolymer von Ethylen und Tetrafluorethylen (E/TFE), einem Copolymer von Ethylen und Chlortrifluorethylen (E/CTFE), einem Copolymer von Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen (FEP) und fluoriertem Alkoxyethylenharz bzw. Perfluor-Alkoxy-Copolymer (PFA) ausgewählt ist.
21. Harzrohr nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid- oder Polyesterharz der äußeren Schicht aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid 11, Polyamid 12 und Polybutylenterephthalat (PBT) ausgewählt ist.
22. Harzrohr nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht eine Dicke von 0,05 bis 0,5 mm hat.
23. Harzrohr nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner eine Schutzschicht enthält, die aus einem Kautschuk- bzw. Gummimaterial, einem thermoplastischen Harz oder einem thermoplastischen Elastomer gebildet ist.
24. Harzrohr nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht eine Dicke von 0,5 bis 3 mm hat.
25. Verfahren zur Herstellung eines Harzrohrs, das in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Harzrohr mindestens eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, und eine äußere Schicht, die aus einem Harz wie z. B. Polyamid- und Polyesterharz, das in bezug auf das fluorhaltige Harz ein ungenügendes Haftvermögen hat, hergestellt ist, hat, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:
- Bildung der inneren Schicht aus dem fluorhaltigen Harz;
- Durchführung einer Oberflächenbehandlung mit einer äußeren Oberfläche der inneren Schicht, die mit der äußeren Schicht in Kontakt kommen soll, um die Haftfestigkeit zwischen der inneren und der äußeren Schicht zu verbessern;
- Bildung der äußeren Schicht auf der äußeren Oberfläche der inneren Schicht und
- Durchführung einer Hitzebehandlung, bei der die innere und die äußere Schicht, die beim Laminieren gebildet worden sind, bei einer Temperatur im Bereich von 150 °C bis zum Schmelzpunkt der äußeren Schicht erhitzt werden.
26. Verfahren zur Herstellung eines Harzrohrs nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht und die äußere Schicht durch Extrusion gebildet werden.
27. Verfahren zur Herstellung eines Harzrohrs nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Verbesserung der Haftfestigkeit dienende Oberflächenbehandlung aus Natriumbehandlung, Flammbehandlung, Koronaentladungsverfahren, Zerstäubung und Plasmabehandlung ausgewählt ist.
28. Verfahren zur Herstellung eines Harzrohrs nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht aus Polyamidharz gebildet wird und die Hitzebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 150 °C bis 180 °C durchgeführt wird.
29. Harzrohr, das in einer Kraftstoffleitungsanlage verwendet wird, gekennzeichnet durch eine innere Schicht, die aus einem fluorhaltigen Harz hergestellt ist, und eine äußere Schicht, die aus einem von dem fluorhaltigen Harz verschiedenen Kunstharz hergestellt ist und auf einer äußeren Oberfläche der inneren Schicht gebildet ist.
30. Harzrohr nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Harz der inneren Schicht aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polychlortrifluorethylen (PCTFE), einem Copolymer von Ethylen und Chlortrifluorethylen (E/CTFE), einem Copolymer von Ethylen und Tetrafluorethylen (E/TFE), einem Copolymer von Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen (FEP), fluoriertem Alkoxyethylenharz bzw. Perfluor-Alkoxy-Copolymer (PFA) und Polytetrafluorethylen (PTFE) ausgewählt ist.
31. Harzrohr nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Harz einen elektrisch leitenden Zusatzstoff enthält, der darin dispergiert ist, wobei die innere Schicht einen Volumenwiderstand von nicht mehr als $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ hat.
32. Harzrohr nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht pro 100 Masseteile des fluorhaltigen Harzes 3 bis 16 Masseteile des elektrisch leitenden Zusatzstoffs enthält.
33. Harzrohr nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner eine Klebstoffschicht enthält, die zwischen der inneren Schicht und der Zwischenschicht gebildet ist.
34. Harzrohr nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht einer Oberflächenbehandlung unterzogen wird, die aus Flammbehandlung, Koronaentladungsverfahren, Zerstäubung, Natriumbehandlung, bei der eine Oberfläche der inneren Schicht aktiviert wird, indem daraus Fluor entfernt wird, und Plasmabehandlung ausgewählt ist.
35. Harzrohr nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunstharz der äußeren Schicht ein Polyamid- oder Polyesterharz ist, das aus Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 610, Polyamid 612, einer Mischung von Polyamid 11 oder Polyamid 12 und Polyamid 66 und Polybutylenterephthalat (PBT) ausgewählt ist.

Nummer:
Int. Cl.⁵
Offenlegungstag:

DE 43 10 159 A1
F 16 L 11/04
7. Oktober 1993

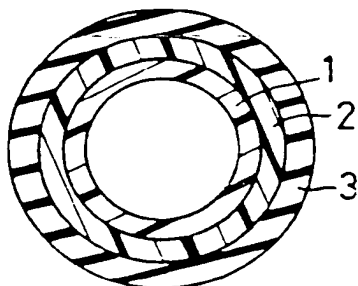


FIG. 1

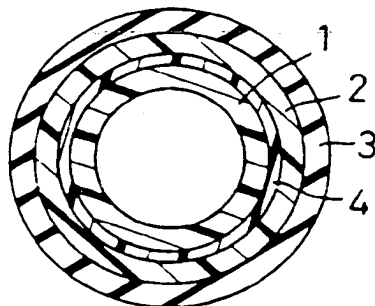


FIG. 2

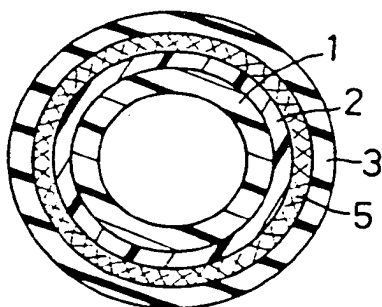


FIG. 3

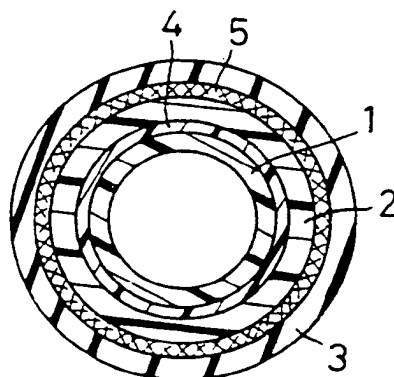


FIG. 4